

Структурные типы по координационным признакам (важнейшие мотивы кристаллических структур). По способам связи атомов или атомных полиэдров в пространстве различают координационные, островные, кольцевые, цепочечные, слоистые и каркасные типы кристаллических структур, или структурных мотивов.

Координационные структуры характеризуются равномерным распределением межатомных связей в 3 измерениях. Атомы и ионы имеют высокие Кч, соответствующие координационному полиэдру (октаэдру, кубоктаэдру и т.д.). Атомные полиэдры содержат значительное число общих элементов: граней, ребер, вершин. Число вершин не должно быть менее 3. В координационных структурах сложные узлы (состоящие из 2, 3 и более структурных единиц) обычно отсутствуют. Примеры: Cu, Au, Pt, галенит, флюорит и др.

Островные структуры характеризуются структурными узлами-комплексами-радикалами (островами), связь внутри которых значительно прочнее и иная по типу, чем между окружающими атомами (узлами). Структурные узлы-радикалы могут быть простыми или иметь линейную (S_2), треугольную (CO_3 , BO_3), пирамидальную (SeO_3), тетраэдрическую (SiO_4), октаэдрическую (TiO_6 , ZrO_6), или более сложную форму. Сложные радикалы занимают промежуточное положение между островными и кольцевыми структурами. Примеры: пирит, оливин, $(\text{MgFe})_2[\text{SiO}_4]$, барит, в которых обособленные комплексные ионы $[\text{S}_2]^{-2}$, $[\text{SiO}_4]^{-4}$, $[\text{SO}_4]^{-2}$, образуют отдельные «острова» в структуре.

Кольцевые структуры характеризуются наличием атомов (Si, Al, S) или атомных полиэдров (SiO_4 , PO_4 , AlO_4 и т.д.), прочно связанных между собой в кольца. Эти кольца могут быть 3-, 4-, 6-, 8-значными. Кольца скрепляются друг с другом атомами с менее прочными связями. Примеры: берилл ($\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$), турмалин и др.

Цепочечные структуры характеризуются тем, что прочнейшие связи в них имеют резко выраженную линейную направленность. Отдельные

структурные узлы скреплены одинаковым типом связи в бесконечные цепочки, которые могут быть простыми $[\text{Se}]_n$, $[\text{SiO}_3]^2$ или двойными $[\text{Si}_4\text{O}_6]^{6-}$ $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6-}$; получаются они путем отражения простой цепочки в плоскости симметрии. В последнем случае образуются ленточные структуры. Отдельные цепочки скрепляются между собой либо остаточными связями, либо с помощью низковалентных атомов. Примеры: Se, Te, миллерит NiS, рутил Ti_2O_3 ; ленточная структура: антимонит, гетит и др.

Слоистые структуры получаются при бесконечном отражении цепочки или ленты в параллельных им плоскостях. Атомы, или атомные полиэдры группируются в плоскости. Прочнейшие связи имеют двухмерное распределение. Слои могут состоять: а) из отдельных атомов (графит); б) полиэдров в виде треугольников (H_3BO_3); в) пирамидок (AsS_3); г) тетраэдров (силикаты и алюмосиликаты); д) октаэдров (MoO_3); е) призм (MoS_2). Толщина слоя может быть одноатомной (S) или многоатомной, когда она состоит из 2, 3 и более слоев атомов: брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$, каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6-}(\text{OH})_8$ и др.

Иногда в слоистых структурах встречаются гофрированные слои (PbO , AsS_3).

Каркасные структуры. Аналогично координационным, такие структуры характеризуются равномерным распределением прочнейших межатомных связей в пространстве. Они являются как бы дальнейшим усложнением цепочек и могут быть получены путем отражения цепочки в 2 взаимно-перпендикулярных плоскостях симметрии. Каркасные структуры строятся из полиэдров в виде тетраэдров (SiO_4 , PO_4 , Al_4 , VO_4 , BeO_4 , MgO_4) или октаэдров (AlF_6 , MoO_5 , WO_6). Однако общими у этих полиэдров являются не грани и ребра (как у координационных структур), а, главным образом, вершины, число которых не должно превышать 2. Это обуславливает наличие в каркасах (остовах) таких структур крупных пустот, в которых располагаются катионы, а также добавочные анионы и H_2O . Примеры: кварц, полевые шпаты.

Цепочечные, слоистые и каркасные структуры обладают гомогенными структурными мотивами, т.е. слагающие их структурные полиэдры имеют одинаковые размеры и форму (силикаты, алюмосиликаты). Но есть минералы, структурные мотивы которых состоят из полиэдров различной формы - это гетерогенные структурные мотивы (титано- и цирконосиликаты, где в структурные мотивы входят тетраэдры SiO_4 и октаэдры TiO_6). Между названными структурными мотивами есть переходные ступени. Для отнесения структуры минерала к тому или иному типу (мотиву) надо иметь математические данные об относительной прочности связей в различных направлениях. Связь морфологии и свойств минералов со структурными мотивами видна в табл. 2.11.

2.2.2.3. Полиморфизм

Полиморфизм — это способность некоторых веществ существовать в нескольких кристаллических фазах, которые отличаются по симметрии структуры и по свойствам. Каждая из этих фаз, стабильная в определенной области температур и давлений, называется полиморфной модификацией [8, 33, 40, 54].

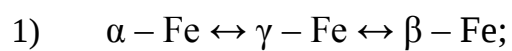
Устойчивость отдельных фаз определяется: 1) величиной их свободной энергии; 2) внешними условиями. Как только изменяются внешние условия, так сразу же происходят полиморфные превращения. Существуют 2 рода полиморфных превращений.

1 род - здесь при полиморфных превращениях происходит: 1) выделение или поглощение тепла; 2) скачкообразно меняется внутренняя энергия и энтропия; 3) меняются физические свойства, которые зависят от расположения атомов в структуре - плотность, удельная теплоемкость, теплопроводность, электропроводность и др.

Понятие полиморфизма применимо только к кристаллическим и жидкокристаллическим фазам. Сюда не включают некристаллические фазы.

Полиморфизм элементов называется аллотропией. Большинство простых веществ существует в нескольких аллотропных модификациях.

Примеры:



910°C 1400°C

13,2°C



(структура типа $\leftarrow$ (типичный металл)

алмаза) 13°C

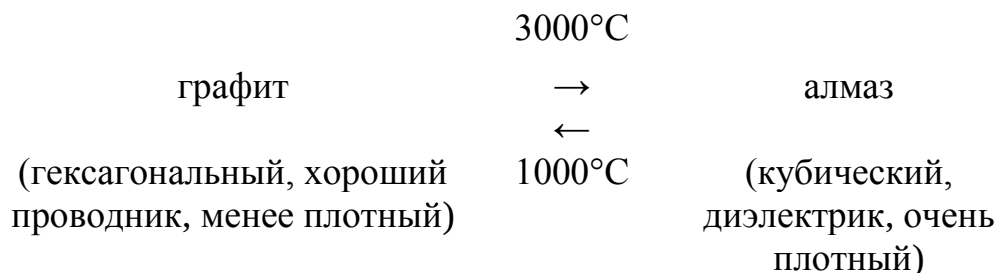
Таблица 2.11

Связь важнейших свойств и формы минералов со структурными мотивами

Структурные мотивы	Спайность	Твердость	Плотность	Облик
Координационный	Средняя до совершенной по трем и более направлениям	Различная (изменяется в широком интервале в зависимости от кристаллохимических факторов)	Средняя до высокой (изменяется в широком интервале)	Изометрический
Каркасный	Несовершенная или средняя по нескольким направлениям	Средняя	Наименьшая	Преимущественно изометрический
Кольцевой	Обычно несовершенная до средней по одному или нескольким направлениям	Средняя до высокой	Наименьшая (возрастает с уменьшением диаметра колец)	Преимущественно изометрический (до столбчатого)
Островной	Различная, часто средняя или несовершенная по нескольким направлениям	Высокая (наибольшая по отношению к остальным минералам в своем классе)	Обычно высокая (за исключением кристаллогидратов)	Преимущественно изометрический
Цепной	Средняя до совершенной по двум (реже по одному) направлениям /цепочкам	Средняя	Средняя	Столбчатый, досчатый, шестоватый, игольчатый, волосовидный
Слоистый	Совершенная до весьма совершенной по одному направлению/слоям	Низкая (возрастает с повышением прочности связей между слоями)	Низкая (варьирует с изменением состава)	Таблитчатый, пластинчатый, листоватый, чешуйчатый

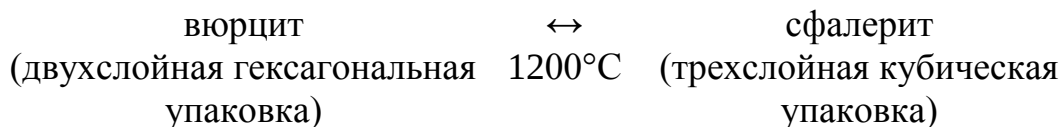
Переход от β -Sn в δ - Sn происходит с изменением типа связи от металлической к ковалентной и сопровождается резким изменением объема в 4 раза («оловянная чума» - рассыпание в порошок белого Sn при переходе в серое). На этом примере видно, что каждая полиморфная модификация вещества стабильна лишь в своей области T и P, но в *метастабильном* (неустойчивом) состоянии, в «чужой области» может существовать долго;

3) пример монокотропного (необратимого) перехода:



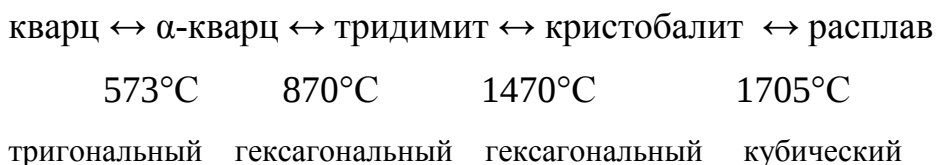
При комнатной температуре и атмосферном давлении стабилен графит, а алмаз — метастабилен (неустойчив). Область стабильности алмаза находится в высоких T и P, но он существует и при комнатных условиях, т.к. скорость превращения алмаза в графит очень мала;

4)



Этот переход связан с изменением упаковки, но КЧ 4 сохраняется.

1) в кремнеземе при атмосферном давлении существует сложный ряд полиморфных превращений:



В кварце, тридимите, кристобалите атомы Si тетраэдрически окружены атомами O, КЧ $SiO_4 = 4$. Два соседних тетраэдра SiO_4 соединяются вершинами, но характер сочленения тетраэдров различен: в кристобалите тетраэдры сочленяются инверсионно (через центр инверсии), в тридимите — зеркально (через P), в кварце — по спирали, завиваясь вокруг оси

3.Полиморфные превращения связаны с поворотами тетраэдров. При сверхвысоких давлениях возникают две новые модификации: стишовит (тетрагональный), моноклинный кварц – коэсит.

Фазовые переходы 2-го рода – в них нет скачкообразного изменения внутренней энергии, нет поглощения или выделения тепла. Примеры: 1) ферромагнитные и сегнетоэлектрические переходы; 2) изменения степени упорядоченности в сплавах.

2.2.2.4. Политипия

Политипия - явление, характерное для плотно упакованных и слоистых структур. Политипы - это структуры, которые построены из одних и тех же слоев с разной последовательностью их чередования. Параметры решетки у политипов в плоскости слоя неизменны, а в направлении, перпендикулярном слоям, различны, но всегда кратны расстоянию между ближайшими слоями. Наиболее ярко различия у политипов отмечены в оптических свойствах. Политипы обозначают буквой и цифрой. Цифра указывает число слоев в элементарной ячейке; буква указывает тип ячейки. Общее обозначение nH , nR , nC соответствует структуре с n -слойным периодом повторяемости вдоль оси $C(Z)$. Известны политипы, где $n = 4, 6, 15, 21, 33, 51 \dots 192, 270, 400, 594$ и даже 1200.

Символика Рамсдела: H - решетка с примитивной гексагональной ячейкой; R - решетка с примитивной ромбоэдрической ячейкой; C - решетка с примитивной кубической ячейкой. Например, 6-слойная модификация обозначается $BABCACB \rightarrow ABC ACB A$ - по Рамсделу - $6H$, а по Полингу - $(гкк)_2$.

У кристаллов политипных модификаций отличаются и физические свойства, главным образом те, которые зависят от параметра решетки по оси C .

У SiC (карбида кремния) более 50 политипных модификаций; у ZnS - более 10 политипных модификаций: 1) сфалерит - $3C$; 2) вюрцит - $2H$; 3) $4H$; 4) $6H$; 5) $8H$; 6) $10H$; 7) $9R$; 8) $12R$; 9) $15R$ и др. Очень часто кристаллы ZnS

состоят из набора политипов или сростков разных политипов, которые трудно различить. Политипия выявлена в графите, молибдените, слюдах и многих других веществах со слоистой структурой [8, 20].